#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-221354

(43) Date of publication of application: 26.08.1997

(51)Int.CI.

CO4B 35/10

(21)Application number: 08-025218

(22)Date of filing:

13.02.1996

(71)Applicant:

NITSUKATOO:KK

(72)Inventor:

**ONISHI KOJI** 

OONUMA TSUGUHIRO KAWANAMI TOSHIO

#### (54) WEAR RESISTANT ALUMINOUS CERAMICS AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain aluminous ceramics capable of sintering at a low temp., free from unevenness in characteristics and excellent in wear resistance with low-cost starting materials.

SOLUTION: Alumina is used by 88 to <95wt.% as the principal component of aluminous ceramics and 3.6-10wt.% SiO2, 0.2-2.5wt.% MgO and 0.2-2.5wt.% CaO are added by 5-12wt.%, in total, as subsidiary components to the alumina. When the total amt. of the SiO2, MgO and CaO is represented by 100wt.%, the amts. of the SiO2, MgO and CaO are 72-85wt.%, 3-25wt.% and 3-25wt.%, respectively. The amt. of inevitable impurities is reduced to ≤0.5wt.%, the amt. of defects is limited to ≤5% and ZrO2 may further be added by 0.01-15wt.%.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

21.07.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's

decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3080873

[Date of registration]

23.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

11-13474

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 20.08.1999

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平9-221354

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 35/10

1

職別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 4 B 35/10

E

#### 審査請求 有 請求項の数5 OL (全9頁)

(21)出願番号 特別

**特願平8-25218** 

(71)出願人 000230629

株式会社ニッカトー

(22)出顧日

平成8年(1996)2月13日

大阪府堺市遠里小野町3丁2番24号

(72)発明者 大西 宏司

大阪府堺市遠里小野町3丁2番24号 株式

会社ニッカトー内

(72)発明者 大沼 維浩

大阪府堺市遠里小野町3丁2番24号 株式

会社ニッカトー内

(72) 発明者 河波 利夫

大阪府堺市遠里小野町3丁2番24号 株式

会社ニッカトー内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

### (54) 【発明の名称】 耐摩耗性アルミナ質セラミックス及びその製造方法

### (57)【要約】

【課題】 安価な原料を用いて低温焼結可能で、特性に バラツキがなく、耐摩耗性に優れた特性のアルミナ質セ ラミックスを得ること。

【解決手段】 A1,O,88重量%以上95重量%未満をアルミナ質セラミックスの主成分とし、これに副成分としてSiO,3.6~10重量% MgO 0.2~2.5重量% CaO 0.2~2.5重量%をそれらの合計が5~12重量%で、かつ、それらの含有量の和を100としたとき各成分の割合がSiO,72~85重量% MgO 3~25重量% CaO 3~25重量%となるように添加する一方、不可避的不純物を0.5重量%以下に抑制し、欠陥量を5%以下にする。また、これにZrO,を0.01~15重量部添加する。

#### 【特許請求の範囲】

7

【請求項1】 A12O,88重量%以上95重量%未満、SiO,3.6~10重量% MgO 0.2~2.5重量% CaO 0.2~2.5重量% 残部実質的に不可避的不純物からなり、前記SiO, MgO及びCaOの含有量の和が5~12重量%であって、該SiO, MgO及びCaOの含有量の和を100としたとき各成分の割合がSiO,72~85重量% MgO 3~25重量% CaO 3~25重量%で、前記不可避的不純物が0.5重量%以下、欠陥量が5%以下であることを特徴とする耐摩耗性アルミナ質セラミックス。

【請求項2】 A1,O,88重量%以上95重量%未満、SiO,3.6~10重量% MgO 0.2~2.5重量% CaO 0.2~2.5重量% 残部実質的に不可避的不純物からなる基本組成物100重量部に対しZrO,を0.01~15重量部含有する請求項1に記載の耐摩耗性アルミナ質セラミックス。

【請求項3】 前記不可避的不純物として含まれるアルカリ金属酸化物が0.4重量%以下、TiO,が0.2重量%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の耐摩耗性アルミナ質セラミックス。

【請求項4】 平均結晶粒径が $1.0\sim5.0 \mu m$ 、かさ密度が3.60 g/cm以上である請求項 $1\sim3 の$ — に記載の耐摩耗性アルミナ質セラミックス。

【請求項5】 原料粉末を所定の割合で配合し、その混合物を平均粒径0.5~1.0 μm粉末に微粉砕し、得られた微粉末を所定形状に成形してかさ密度1.90~2.10 g/cm²の成形体を得、これを焼成することを特徴とする請求項1に記載の耐摩耗性アルミナ質セラミックスの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は耐摩耗性アルミナ質セラミックス、特に、耐摩耗性部材材料として有用な耐摩耗性アルミナ質セラミックス及びその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、セラミックスは、耐摩耗性及び耐食性において金属材料よりも優れていることが着目され、従来の金属に代わる耐摩耗部材材料として使用され 40 てきている。この種のセラミックスとしては、通常、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、炭化珪素などが知られているが、それらの中でも、硬度が高く、耐食性に優れ、安価であるアルミナを主体とするアルミナ質セラミックスが広く使用されている。通常、アルミナ質セラミックスは、アルミナ単体のみでは焼結性が悪いため生産性に欠けることから、焼結助剤その他の添加剤を加えて焼成することが行われている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の 50 し、かつ、セラミックスの欠陥量を5%以下に抑制する

アルミナ質セラミックスでは、A1,O,の含有量が90~95重量%となる程度に多量の添加剤を添加しているため、アルミナ結晶粒界にアルミナ結晶以外の第2相及びガラス相が多量に生成し、アルミナ本来の硬度及び強度が得られず、十分な耐摩耗性が得られないという問題があった。この問題を解決するため、A1,O,95~98重量%を主成分とし、これにSiO,40~85重量%MgO10~55重量% CaO5~50重量%からなる焼結助剤を2~5重量%添加してなるアルミナ質セラミックスが特開平7-237961号公報にて、A1,O,90~95重量%を主成分とし、これにSiO,3.0~5.0重量%MgO1.0~1.5重量%及びB,O,0.5~3.5重量%を添加してなるアルミナ質セラミッ

【0004】特開平7-206514号公報に記載のものは、焼結助剤の添加量を少なくすることにより耐摩耗性を向上させたものであるが、アルミナ含有量が多くなるほど焼結性が低下するため高温で焼成しなければならず、しかも、焼成温度によっては結晶粒度分布が広くなり易く耐摩耗性の低下をきたし易いという問題がある。また、このアルミナ質セラミックスを粉砕用ボールとして用いた場合、空ずり摩耗、即ち、ボールミルに粉砕用ボールと水のみを入れて回転させた時の摩耗では優れた特性を示すが、実際にアルミナ等の粉体を粉砕した場合の実摩耗では未だ満足できるものではないのが明らかとなった。

クスが提案されている。

【0005】また、特開平7-237961号公報に記載のものは、A1,O,含有量が90~95重量%と従来 のものと同程度でも優れた耐摩耗性を示すが、粒子成長の抑制及び焼成温度の低温化を目的として添加されるB、O,は1000℃でもかなりの蒸気圧を示し、焼成中に蒸発し易いため組成に変動を生じ易く、必然的に特性にバラツキを生じ、しかもB、O,の蒸発に起因してセラミックス内部に空孔を生じ、耐摩耗性の低下を招く恐れがある。

【0006】従って、本発明は、低温焼結可能で特性のバラツキが少なく、耐摩耗性に優れたアルミナ質セラミックスを安価に得ることを目的とするものである。 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するための手段として、基本的には、A1,O,88重量%以上95重量%未満をアルミナ質セラミックスの主成分とし、これにSiO,72~85重量% MgO 3~25重量%及びCaO 3~25重量%からなる副成分を、該副成分の各成分の含有量がSiO,3.6~10重量% MgO 0.2~2.5重量%びCaO 0.2~2.5重量%で、それらの合計量が5~12重量%となるように添加する一方、不可避的不純物を0.5重量%以下に抑制し、かつ、セラミックスの欠陥量を5%以下に抑制する

3

ようにしたものである。

**...** 

【0008】本明細書において、セラミックスの欠陥量とは、平面研削盤を用いてセラミックスを下記条件により研削加工した後、研磨加工して鏡面仕上げし、その鏡面仕上げした面(以下、鏡面仕上げ面という。)を所定の倍率(通常、500倍)の走査電子顕微鏡で写真撮影を行い、その写真を画像解析にて欠陥部分と欠陥でない部分とを二値化により分離して、その欠陥部分が画像全体に占める面積の割合(即ち、面積率(約)をいう。この欠陥部分には、気孔だけでなく、焼結体の研削及び研磨加工して鏡面仕上げする際に発生する脱粒の後、及び焼結体のかさ密度値に影響を与えないレベルの欠陥も含まれる。

【0009】前記鏡面仕上げは、平面研削盤とレジンボ ンドタイプのダイヤモンド砥石を用い、まず、粒度#1 40のダイヤモンド砥石で、その砥石の周速を1500 m/sec、切込み深さを8μm、非研削物であるセラミック ス(以下、ワークという。)の左右の送り速度(以下、 ワーク送りという。)を17m/secとして約80μm研削 した後、切込みを止めて砥石を5往復させ、次に、砥石 20 を#400のダイヤモンド砥石に取り替え、周速150 Om/sec、切込み深さ5μm、ワーク送り13m/secの条 件下で約50μm研削した後、切込みを止めて砥石を1 0往復させ、更に、砥石を#600のダイヤモンド砥石・ に取り替え、周速1500m/sec、切込み深さ2μm、ワ ーク送り 1 0 m/secの条件下で約 2 0 ~ 3 0 μm研削した 後、切込みを止めて砥石を15往復させることにより研 削を行い、その後、研削加工したセラミックスの研削面 に、40μmのダイヤモンド砥粒を埋め込んだダイヤモ ンドパッドを2.6 kgf/cm²で加圧して3分研磨し、更 に、6μmのダイヤモンド砥粒で2.6kgf/cm に加圧し て5分研磨した後、3μmのダイヤモンド砥粒で2.6 kg f/cm²に加圧して15分間研磨し、最後に1μmのダイヤ モンド砥粒で1.3 kgf/cm² に加圧して5分研磨すること により行う。

【0010】即ち、本発明に係る耐摩耗性アルミナ質セラミックスは、A1,O,88重量%以上95重量%未満、SiO,3.6~10重量% MgO 0.2~2.5重量% CaO 0.2~2.5重量% 残部実質的に不可避的不純物からなり、前記SiO, MgO及びCaOの含有量の和 40が5~12重量%であって、該SiO, MgO及びCaOの含有量の和を100としたとき各成分の割合がSiO,72~85重量% MgO 3~25重量% CaO 3~25重量%で、前記不可避的不純物が0.5重量%以下、欠陥量が5%以下であることを特徴とするものである。【0011】前記主成分であるA1,O,の含有量は、90~94.5重量%の範囲がより好適である。また、前記副成分の含有量は、SiO,5~10重量% MgO 0.4~1.5重量% CaO 0.3~1.5重量%で、それらの含有量の和を100としたときの各成分の割合がSi 50

O, 73~84 重量% MgO 3.5~1 重量% CaO 4~15 重量%の範囲であるのがより好適である。

【0012】また、本発明は、前記アルミナ質セラミックスの強度及び靭性を一段と向上させると共に、そのマクロ組織をより均一化するため、前記成分組成からなる基本組成物100重量部に対してZrO,を0.01~15重量部、好ましくは0.05~10重量部、より好ましくは、0.1~8重量部含有させるようにしたものである。

【0013】更に、本発明は、原料粉末を所定の割合で配合し、その混合物を平均粒径 $0.5\sim1.0~\mu$ m粉末に微粉砕し、得られた微粉末を所定形状に成形してかさ密度 $1.90\sim2.10~g/cm^2$ の成形体を得、これを焼成することを特徴とする耐摩耗性アルミナ質セラミックスの製造方法を提供するものである。この場合、粉砕後の微粉末の比表面積は $8~m^2/g\sim15~m^2/g$ が好ましく、また、成形体の焼成温度としては $1350\sim1600$ ℃が好適である。

【0014】前記不可避的不純物の含有量は0.5重量%以下になるように設定されるが、その中でも、Na,OやK,Oなどのアルカリ金属酸化物の含有量は0.45重量%以下、好ましくは、0.4重量%以下、また、TiO,の含有量は0.2重量%以下、好ましくは0.15%以下に抑制するのが好適である。

【0015】また、前記欠陥量は、セラミックスの耐摩耗性に非常に大きな影響を与えるため、鏡面仕上げ面での欠陥量は5%以下が好ましい。これは、欠陥量が5%を超えるとこれらの欠陥が摩耗の起点なって摩耗が促進され、耐摩耗性の低下を招く同時に耐衝撃強度の低下が起るので好ましくないからである。この欠陥量は好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下が好適である。【0016】

【発明の実施の形態】本発明に係る耐摩耗性アルミナ質セラミックスは、前記の如く、原料を前記組成になるように配合し、その混合物を粉砕して平均粒径 $1.0\,\mu$ m以下、比表面積 $8\,m^2/q$ 以上、より具体的には、平均粒径が $0.5\sim1.0\,\mu$ m、比表面積が $8\,m^2/q\sim15\,m^2/q$ の原料粉末を調製し、得られた原料粉末を所定形状に成形して、かさ密度が $1.9\,0\sim2.1\,0\,q$ /cm³の成形体を得、これを $1\,3\,5\,0\sim1\,6\,0\,0\,$ °Cの温度で焼成することにより製造されるが、具体的には、例えば、次の方法により製造できる。

【0017】(1)まず、アルミナ質セラミックスを構成する各構成元素の化合物を前記組成比になるように配合し、必要に応じてZrO,原料を添加し、水または有機溶媒中で湿式によってボールミル、アトリッションミル等の公知の粉砕機を用いて粉砕、混合、分散し、原料粉末の調製を行う。

【0018】主成分のアルミナ原料としては、アルミナ 50 純度が99.7重量%以上、比表面積2㎡/g以上、平均粒

4

7

径が3 $\mu$ m以下、好ましくは0.5~3 $\mu$ mのものが適当 である。また、このアルミナ原料は明ばん法等により製 造されたものでも良いが、バイヤー法によるアルミナ原 料を使用することが好ましく、安価に作ることができる 利点がある。

【0019】副成分のうちMgOおよびCaOの原料とし ては、酸化物、水酸化物、炭酸塩等の塩類を使用できる が、平均粒径3.0 µm以下、より好ましくは、0.5~ 3.0 μmのものを使用するのが適当である。また、Si O, 原料としては、珪石、石英、シリカゾル、エチルシ リケート等を使用でき、またカオリン等の粘土鉱物や乙 rO,にY,O,等の希土類元素を安定化剤として固溶させ た正方晶系ジルコニアを使用しても良い。このZrOzの 原料としては、平均粒径が 1.0 μm以下、より好ましく は、0.5~1.0 µmで、比表面積5 m²/g以上、より好 ましくは、 $5\sim16\,\text{m}^2/\text{q}$ のものが好適であり、 $Y_2O_3$ 等 の安定化剤を固溶させた正方晶系ジルコニアを原料とし て用いた場合には応力誘起相変態効果による靭性の向上 を図ることができる。

【0020】前記アルミナ質セラミックスの原料には、 通常、不可避的不純物、例えば、Fe,O,、Na,O、K, O及びTiO,等が含まれるが、不可避的不純物のうちア ルカリ金属酸化物及びTiOzは第2相を生成したり異常 粒成長をきたすので、不可避的不純物の含有量が可能な 限り少ないものを使用し、特に、Na、O及びK、OはSi 〇, 等と容易にガラス相を形成するため、アルカリ金属 酸化物の含有量が0.45重量%以下に、また、TiO2 は結晶成長を促進させたり異常粒成長の原因となること から、その含有量が0.2重量%以下、好ましくは0.1 5%以下になるように原料を選択して配合される。

【0021】粉砕、混合及び分散は、水または有機溶媒 中で湿式にて行われるが、その際のスラリーの粘性は5 0~1500cpsが好適である。粘性が高い場合には、 アクリル酸ソーダ、ポリカルボン酸塩等の分散剤を適宜 添加して粘性を調製するのが好ましい。粉砕により得ら れる粉体の平均粒径は1.0 µm以下、比表面積は5m²/g 以上、より具体的には、平均粒径0.5~1.0 μm、比 表面積8 m²/g~15 m²/gになるように粉砕される。所定 の粒度への粉砕は、例えば、ボールミルを用いて20mm φのアルミナ製ボールで96時間粉砕することにより行 40 うことができる。

【0022】(2)このようにして得たスラリーを乾燥 及び造粒することにより造粒粉末が得られる。乾燥方法 は、使用する成形方法に応じて選択され、通常、成形法 として金型プレス若しくはCIP(冷間等方圧プレス)成 形法を採用する場合にはスプレードライヤーによる乾燥 を、また、鋳込み成形及び転動造粒成形を採用する場合 あるいは押出成形及び射出成形を採用する場合には乾燥 器による乾燥を選択するのが好ましい。

力でも潰れることが重要で、潰れ性の悪い造粒粉体は焼 結体に含まれる欠陥量の増加につながる。潰れ性の良好 な造粒粉体は、スラリーに添加するバインダーの種類と **量及びスプレードライヤー処理時の諸条件を適宜選択す** ることによって得られる。なお、バインダーとしては、 ポリビニルアルコール(PVA)、アクリル樹脂、パラフ ィンワックスエマルジョン等従来使用されている任意の - ものを使用すれば良く、また、分散剤としてはアクリル 酸ソーダ、ポリカルボン酸塩等を使用すれば良い。

【0024】例えば、スプレードライヤーを用いて乾燥 する場合、前記工程で粉砕したスラリーに、その固形分 (原料粉末)に対して1~5重量%のパインダーを添加 するれば良い。バインダを添加した際、その粘性が50 Ocpsを越える場合には、分散剤を添加して粘性を50 O cps以下に調製する。得られたスラリーをスプレード ライヤーにより温度 1 5 0 ~ 2 5 0 ° Cの温度で噴霧乾 燥、造粒する。この成形用粉体は、通常、含水率0.2 ~2% 粒子径40~100 µmの範囲に調製される。次 いでこの粉体を用いてセラミックスの製造における常法 20 に従って金型プレス、CIP等により成形圧500~20 00kgf/cm²で所定の形状に成形する。

【0025】また、転動造粒、鋳込成形、押出成形、射 出成形等の成形方法によって成形する場合、スプレード ライヤー工程を省略し、スラリーのまま、或いは単に乾 燥して成形用原料としたものでも使用できる。例えば、 成形方法として鋳込み成形を用いる場合、粉砕したスラ リーをアクリル酸ソーダ、ポリカルボン酸塩等の分散剤 を用いて150 cps以下の粘性に調製し、石膏型を用い て成形する。

【0026】成形方法として転動造粒成形を用いる場 合、粉砕したスラリーにバインダーを添加し、これを乾 燥器により80~120°Cで乾燥させ、乾燥粉体をアト マイザー等の粉砕機で粉砕し、#40~#80メッシュの 篩いを通して篩下の粉体を得る。この粉体をそのまま用 いて転動造粒成形する。

【0027】更に、成形方法として押出成形又は射出成 形を採用する場合、粉砕したスラリーを乾燥器で80~ 120°Cで乾燥させ、乾燥粉体をアトマイザー等の粉砕 機で粉砕し、#40~#80メッシュの篩いを通して篩下 の粉体を得、これにバインダを押出成形の場合は3~1 0%、射出成形の場合は15~30%添加して混合機で混 合し、成形用坏土を調製し、押出成形又は射出成形す る。

【0028】前記成形方法に拘わらず、得られた成形体 は、かさ密度が 1.9 0 g/cm 以上であることが必要であ り、より好ましくは1.95 g/cm 以上であるのが望まし い。かさ密度が 1.9 0 g/cm³未満では、得られる焼結体 中の欠陥が増えるので好ましくない。

【0029】この様にして得られた成形体を1350~ 【0023】造粒した粉体は次工程の成形において低圧 50 1600℃、より好ましくは1400~1550℃の温 度で焼成することによって、目的とする耐摩耗性アルミナ質セラミックスが得られる。

【0030】本発明に係る耐摩耗性アルミナ質セラミッ クスを前記範囲内の組成に限定したのは次の理由によ る。即ち、A7,O,の含有量を88重量%以上95重量% 未満としたのは、A1,O,含有量が88重量%未満では、 焼結体内部に生成するガラス相や第2相の量が多くな り、焼結体の強度、硬度が低下し、耐衝撃性及び耐摩耗 性が低下するので好ましくない。また、A1,O,含有量 が95重量%以上では、焼結体内部に生成するガラス相 の量が少なくなり過ぎて焼結性が低下するだけでなく、 焼成温度の上昇に伴いアルミナ結晶粒界にガラス相の偏 析を生じ易く、異常粒成長の原因になったり、硬度、靭 性、強度の低下をきたすので好ましくないからである。 【0031】また、前記副成分であるSiOz、MgO及 びCaOは、焼結助剤として添加されるが、これらの副 成分はアルミナ結晶粒界に主としてガラス相として存在 し、その結晶粒成長を抑制し、かさ密度の向上及び内部 欠陥を抑制して耐摩耗性を向上させる。副成分の各成分 の含有量を前記範囲に限定したのは、次の理由による。 【0032】即ち、SiOz、MgO及びCaOの含有量が SiO<sub>2</sub> 3.6~10重量% MgO0.2~2.5重量% CaO 0.2~2.5 重量%の範囲では、A1,O,結晶との 熱膨張差、濡れ性が適度になり、結晶粒径及び分布のコ ントロールが容易となるだけでなく、アルミナ結晶粒界 強度、靭性が高くなり、耐衝撃及び耐摩耗性を向上させ る。しかし、SiOz、MgO及びCaOの含有量が一つで も前記範囲から外れると、アルミナ結晶粒界強度が低く なったり、第2相粒子が生成し、相手材との衝撃や摩擦 により結晶粒径の脱粒、靭性の低下を招くほか、結晶が 焼成段階で大きくなったり、異常粒成長を生じ易く、必 然的に結晶粒径の均一性が乏しくなり、耐衝撃性及び耐 摩耗性の低下をきたすので好ましくないので前記範囲と した。

【0033】具体的には、SiO2の含有量が3.6重量 %未満では、焼結性が低下し、また、10重量%を越え ると、アルミナ結晶粒界強度の低下が起こるので前記範 囲とした。また、MgOの含有量が0.2重量%未満で は、結晶粒径の均一性が乏しくなり、その含有量が2. 5重量%を越えると、第2相が析出するので、MgOの含 有量は0.2~2.5重量%とした。更に、CaOの含有量 が0.2重量%未満では、焼結性が低下し、その含有量が 2.5 重量%を越えると、焼結性の低下と異常粒成長を招 くので、CaOの含有量は0.2~2.5重量%とした。 【0034】また、SiOx、MgO及びCaOの含有量の 含有量の和、即ち、副成分の含有量を5~12重量%と したのは、5重量%未満ではアルミナ結晶粒界に存在す るガラス相の量が少なくなってガラス相の存在が不均一 となり、焼結性の低下や結晶の異常粒成長を生じ、耐衝 撃性及び耐摩耗性の低下が起こるので好ましくない。他 8

方、副成分の含有量が12重量%を越えると、ガラス相 が多くなりすぎて硬度、靭性及び強度の低下をきたし、 耐衝撃性及び耐摩耗性が低下するので前記範囲とした。 【0035】更に、SiO1、MgO及びCaOの含有量の 和を100としたときの各成分の割合割合、即ち、副成 分の組成をSiO<sub>2</sub> 72~85重量% MgO 3~25重 量% CaO 3~25重量%としたのは、次の理由によ る。即ち、副成分中のSiOzが72重量%未満では、焼 結性が低下し、85重量%を越えると、ガラス相量が増 加するので、前記範囲とした。また、MgOの含有量が 3重量%未満では、結晶粒径の均一性が乏しくなり、そ の含有量が25重量%を越えると、第2相が析出するの で、副成分中のMgOの割合は前記範囲とした。更に、 副成分中のCaOの割合が3重量%未満では、焼結性が低 下し、その含有量が25重量%を越えると、焼結性が低 ・下するだけでなく結晶が成長し易いので、CaOの含有 量は前記範囲とした。

【0036】本発明の耐摩耗性アルミナ質セラミックス は、前記成分組成の基本組成物に100重量部に対し 0.01~15重量部のZrOzを添加することにより、 一段と強度及び靭性を向上させると同時に、アルミナ粒 界ガラス相を均一に分散させると共に、結晶粒径分布を 狭し、焼結体の組織を均一にすることができる。この乙 rO,の添加量を前記範囲としたのは、その添加量が基本 組成物100重量部に対して0.01重量部未満では、 十分な添加効果が得られず、15重量部を超えると、硬 度の低下を生じ、特に安定化剤の添加されていないZr 〇, 粉体を用いると焼結体に単斜晶系ジルコニアが存在 しやすくなり、マイクロクラックの発生が起とって耐摩 耗性、耐衝撃性の低下につながるので好ましくない。前 記ZrOzの添加量は、通常、前記基本組成100重量部 に対して0.01~15重量部であるが、好ましくは0. 05~10重量部、より好ましくは0.1~8重量部が 適当である。

【0037】 この場合、添加する ZrO、原料はその平均 粒径が1.0μm以下のものを使用するのが好適である。 これは、ZrO、原料の平均粒径が1.0μmを超えると、 焼結体に単斜晶系ジルコニアが存在しやすくなり、マイ クロクラックの発生が起こって耐摩耗性、耐衝撃性の低 下につながるので好ましくない。また、ZrO、原料とし ては、希土類元素酸化物等の安定化剤を固溶させたもの を用いることもできる。この場合、希土類元素酸化物、 例えば、Y2O、を安定化剤として含む ZrO、原料の場 合、Y2O、の含有量は5モル%以下のものを使用するの が好ましく、これによりジルコニアの応力誘起変態効果 により靭性の向上を図ることができる。

【0038】本発明によれば、前記の如く、主成分のA 1,0, に特定の副成分を所定の割合で所定量だけ添加す ると共に、原料中に含まれる不可避的不純物の量を抑制 50 することにより、1.0~5.0μmの範囲内の平均結晶 粒径と、3.60g/cm 以上のかさ密度を有し、しかも、 気孔、仕上げ加工による脱粒などの欠陥が5%以下と少 なく、耐摩耗性に優れたアルミナ質セラミックスを得る ことができる。

【0039】なお、焼結体の平均結晶粒径が5μmを越えると硬度の低下等が起こり、耐摩耗性の低下をきたすので好ましくない。この焼結体の平均結晶粒径は、好ましくは3μm以下、より好ましくは2.5μm以下である。また、耐チッピング性が問題となる場合には耐摩耗性とのバランスを考慮して5μm以下の範囲内で適宜設定すれば良い。更に、最大径(累積容積が100%の時の結晶粒径)が10μmを超える場合には結晶粒径分布が広く、硬度の低下が起こり、その結果、耐摩耗性の低下につながるので好ましくないので、最大径が10μm以下、より好ましくは8μm以下が好適である。

【0040】また、かさ密度を3.60 q/cm³以上としたのは、かさ密度が3.60 q/cm³未満では焼結度が不十分であると共に欠陥となるポアーが多く存在することになり、強度、硬度及び靭性の低下を引き起こすだけでなく、摩耗が促進されるので好ましくないからである。か 20 さ密度は、3.65 q/cm³以上が好適である。

【0041】本願発明に係るアルミナ質セラミックスは、結晶粒径が小さく、緻密で欠陥が少ないことから耐衝撃性、耐摩耗性にすぐれた特性を示す。そのため従来の $A1_2O_3$ 含有量が同レベルの焼結体に比べて高強度、高硬度及び高靭性である。本願発明のアルミナ質セラミックスのビッカース硬さは荷重10 kgfにおいて1100以上の高硬度を示し、また、曲げ強さはじS1601に規定する3点曲げ法において40 kgf/mm²以上の高強度を有する。更に、粉砕用ボールの様に球状の場合は、ボール1 個を超硬合金板にはさんで応力をかけて測定した圧壊強さが25 kgf/mm²以上である。この圧壊強さ( $\sigma$ c)は式: $\sigma$ c=4 ×P/( $\pi$  × D2)(k g f / m m m ) で得られる。式中、Pは破壊強度(kgf)、Dはボール直径(m)である。

【0042】ビッカース硬さが1100未満の場合には耐摩耗性の低下をきたすので好ましくない。また、曲げ強さが40kgf/mm²未満もしくは圧壊強さが25kgf/mm²未満の場合には耐衝撃性及び耐摩耗性の低下につながるので好ましくない。さらに、破壊靭性はJIS1607(IF 40法)に規定する測定方法において3.0MPa√m以上である。

[0043]

【実施例1】各原料を表1,表2に示す組成の焼結体が得られるように配合し、得られた各混合物を92%アルミナ製ポットミル(内容積7.2リットル)と20mm $\phi$ 

の92%アルミナ製粉砕ボールを用いて濃度60%で48時間湿式粉砕し、表3、表4に示す平均粒径を有し比表面積が8㎡/q以上の微粉末を含むスラリーを得た。得られたスラリーにボリビニルアルコール水溶液を3~5重量%バインダとして添加して粘度を350cpsに調整し、これを200°Cに維持したスプレードライヤーで乾燥・造粒して成形用粉体を得た。この成形用粉体を成形圧力1tonf/cm²(試料No.20および38のみ成形圧力:300kgf/cm²)でCIP成形法により球状及び板状に成形した。得られた成形体を1380~1600°Cで焼成して、直径10mmのボール及び50×50×4mmの板を得た。ボールはバレル研磨して粉砕用ボールとし、板は切断及び研削加工を行ってJIS1601に規定する曲が強さ測定用テストピースとした。

【0044】アルミナ原料としては、試料No. $1\sim2$ 1、 $24\sim39$ については、凝集した二次粒径 $45\mu$ m、比表面積2.5m²/g、純度99.6%のバイヤー法より作製されたローソーダアルミナ原料を、また、試料No.22については平均粒径 $1.0\mu$ m、比表面積6m²/g、純度99.8%のリアクティブアルミナ原料を、更に、試料No.23については二次粒径 $55\mu$ m、比表面積1.5m²/g、純度99.7%のバイヤー法により作製されたローソーダアルミナ原料をそれぞれ用いた。

【0045】また、MgO及びCaOの原料としては、純度99.5%の炭酸塩を使用し、SiO2の原料としてはカオリンを使用した。また、ZrO2の原料としては試料5、8、10、15及び25については平均粒径1.0μm、比表面積12 m²/g、純度99.9%の二酸化ジルコニウムを用い、試料13については $Y_2O$ 3を2.8 モル%含有する平均粒径0.5 μm、比表面積18 m²/gの二酸化ジルコニウムを用いた。

【0046】更に、得られた各粉砕用ボールを用いて下記の方法により耐摩耗テストした。即ち、粉砕用ボールを容量2リットルのアルミナ製(純度92%ボールミル中にその容積の半分まで入れ、平均粒径25μm、比表面積1.2m²/qのアルミナ原料粉体900gと水0.7リットルを入れて、ボールミル回転数100rpmで24時間粉砕した。テスト前後のボール重量差をテスト前のボール重量に対する百分率で求め、これを摩耗率とした。得られた結果を、粉砕用ボールのかさ密度、結晶粒径、欠陥量、ビッカース硬さ及び曲げ強さ、並びに成形体のかさ密度、粉砕粉体の平均粒径及び比表面積と共に表3,表4に示す。曲げ強さは板より加工したテストピースにより測定した。

[0047]

【表1】

12

							基本組成物			<del></del>			Zr0,4 <b>11</b>
試料Ka.	主成分 Al.O。	草成分								不能物			
		<b>到成分(*t%)</b>					單級分組成			(Ft%)			
	(TtX)	(YLK)	SiO.	MgO	CaO	SiO.	NgO	CaO	NazO+Xt0	TiO <sub>2</sub>	Eot	第三(第)	(118)
1	92, 69	8. 84	5. 04	0, 40	1.40	73.6	5.9	10.5	0, 35	0. 07	0_ 05	0.47	0
Z	91. 73	7. 85	6. 04	0, 57	1.14	77.0	8. 5	14. 5	0. 32	0.06	0.04	0, 42	0
3	92.06	6. 51	5, 38	0. 77	0, 28	82. 7	11. 8	5. 5	0. 20	0.07	0.06	0. 43	0
4	91.54	8,00	6. 64	1.00	0. 36	83. 0	12.5	4, 5	0.34	0.06	0. 06	0.46	0
5	92, 69	6. 84	5. 04	0.40	1.40	73. 6	5. 9	<b>20.</b> 5	0. 35	0. 07	0, 05	0, 47	14, \$
6	89.71	9, 85	7.12	2. 38	0.35	72. 2	24, 2	3. 6	0. 33	0. 06	0.05	0_44	0
7	92. 55	7.00	5, 92	0. 25	0, 83	84. 5	2. 6	11.9	0. 34	0. 86	0. 05	0.45	0
8	91. 24	8. 20	5. 8P	0.73	0. 58	84. 0	8. 9	7. 1	D. 34	0, 05	0.07	0, 46	5. 4
9	93. 16	<b>6.3</b> 5	4. 83	0. 92	0. 60	76. 1	14.5	9. 4	0, 38	0. 09	0, 07	0.49	0
10	93. 73	5, 80	4. 61	0,70	0.49	79.4	12, 1	8.5	0.33	0. 08	0.06	0. 47	0, 5
11	88, 97	10. 54	7. 70	0.41	2. 43	73. 1	3. 9	23. 1	0. 22	0. 10	0. 07	0.49	0
12	92. 38	7. 18	5. 38	1. 48	D. 82	74.9	20_6	4.5	. 6. 31	0. 07	0.05	0. 44	0
13	94, 80	5. 21	4.11	D. 67	0. 43	78. B	12.9	8. 3	0, 26	0. 09	0.04	0.49	8. 0
14	90, 58	8. 95	6. 45	1, 49	1.00	72. 2	16.7	11.1	0. 35	0. 07	0. 05	0, 47	0
15	93. 04	6. \$0	5, 35	0, 79	0, 35	82. 4	12. 2	5, 4	9. 33	O. D6	0. 07	0.46	2, 3
16	90. 28	9. 25	7. 32	0.88	1. 05	79. 2	9. 5	11.3	0. 34	0. 05	0.08	0.47	0
17	88. 02	11. 50	B. 66	1, 41	1. 43	75. 3	12. 3	12. 4	0. 38	0. 05	0. 07	0.50	0

【表2】

ax L	4													
18	92. 25	7. 25	5. 13	1.41	0. 72	70.6	19. 5	9. 9	0, 36	0. 05	0, 08	0.49	0	
16	94. 98	4. \$8	3. 30	0.64	0, 64	72.0	14.0	14.0	0. 31	0. 08	0. 05	0.44	0	<u> </u>
20	92. 30	7. 27	5. 89	0. 32	1. 06	81, 0	4.4	14.6	0. 32	0. 05	0. 06	0, 43	0	敓
21	90.44	9. 09	7. 50	1. 39	0. 20	82.5	15. 3	2. Z	0. 25	8, 08	0. 06	0. 47	0	16
22	96. 51	3. 00	2. 53	0. 30	0, 17	84. 3	10.0	5, T	0. 35	0. 09	0. 05	0. 49	G.	9
23	91. 56	7.98	5. 40	0. 83	0. 75	80. 2	10.4	9. 4	5, 82	0. 07	0, 07	0.46	G	ON.
24	93. 32	5. 14	4, 33	0.18	0. 63	84. 3	8. 5	12. 2	0. 31	0.07	0. 05	0.43	O	
25	90.28	9. 25	7. 32	0.88	1. 05	79. Z	9. 3	11. 3	0, 34	0. 05	0. 08,	0. 47	16.0	
26	88, 07	11. 43	9. 2	0. 24	1, 99	80.5	2. 1	17. 4	0. 37	0. 08	0. 07	0. 50	0	
27	90.07	9, 49	6. 69	0, 86	2. 44	70.5	3.8	25, T	0. 31	0. 07	0, 06	0, 44	C	
28	87. 50	11.97	9. 80	0. 90	1. 27	81.9	7.5	10.6	0. 32	0. 05	0. 05	0, 43	0	
29	92, 39	6. 62	4. 98	0.43	1, 22	75. 1	5, 5	18. 4	0. 31	0. 58	0.07	0.98	0	ł
30	88, 62	10.73	7.74	0, 16	2, 53	72. 1	3.4	24. 5	0. 33	0. 05	0. 07	0.45	D	
31	93. 57	8, 00	5. 00	0.81	0, 19	B3. 4	13. \$	3. 1	0. 30	0, 06	0. 07	0.43	D	
32	90.00	9. 57	5. 80	2, 45	0, 32	71. 1	25. 6	3, 3	0, 31	8. 06	0, 06	6.43	Đ	
33	B0.77	B. 76	7. 64	0. 83	0. 29	87. 2	9, 5	3, 3	0.30	0. 10	0, 07	0, 47	G	
34	91, 54	7. 75	6. 57	0.83	0. 36	84. 7	EO. 7	4, 6	0. 55	0. 07	0.08	0.70	0	
<b>a</b> 5	88. 91	10, 68	7. 70	2. 59	0. 27	72. 2	24. 3	3.5	0.32	0.06	0. 65	0.43	đ	
36	87, 14	12. 37	10.50	0. 72	1. 14	84. 9	5, 9	9. 2	0, 84	0. 08	0.06	G. 49	0	
37	91, 89	7.51	6, 29	0, 47	0. 75	83. 8	8, 2	10.0	0. 82	0. 07	0. 21	D. 60	0	}
28	91. 50	8. 05	8.08	0. 57	i. 40	75. 5	7. 1	17. 4	0. 34	0, 06	0. 05	0. 45	0	
39	92, 59	6. 95	5. 85	0. 35	0. 75	84. 2	5. 0	10. B	0.35	0.07	0. 04	0.48	0	}

[0048]

【表3】

9-P-8-1 N-	平均份子居	BES 4 A SE	<b>5.628</b>	かさき	結晶物	<b>拉鞋(μm)</b>	加盟	нν	重な数さ	摩托率
試料io.		(g/qm²)	(7)	(g/cm²)	平均值	量大量	(%)		(KgF/mm <sup>1</sup> )	(%)
\	(µm)	2. 00	1520	3.70	2. 3	4.8	0.9	1210	43	0.08
1	0. 73	2. 02	1470	3, 68	1. 8	4. 2	0.9	1200	44	0.05
2		2. 04	1450	8. 69	1. 2	2. 8	0.5	1250	42	0.04
3	0.75	2. 10	1500	3. 72	2. 0	4. 0	0. 1	1210	41	0, 05
4	0. 90	2. 07	1450	3. 79	1. 3	2. 5	0. 6	1190	52	0. 02
5	0. 88	2.06	1550	3, 65	2. 8	4, 2	2. 2	1180	41	0. 09
6	0. 76	2. 09	1460	2. 68	1. 7	4. 3	1. 2	1210	48	0. 06
7	0. 89	1. 99	1380	3. 73	1. 2	2.5	1. 0	1220	46	0. 03
8	0. 69	2.03	1480	3. 72	1.7	3. 5	0.8	1210	45	0. 05
9	0.73	1. 98	1478	2. 72	1. 9	3. 7	0.6	1220	42	0. 04
10	0.77	2, 02	1450	3. 58	1.7	3. 9	2. 3	1180	40	B. 09
11 12	0. 95	2. 00	1500	3.70	2. 1	3. 9	2. 9	1200	40.	0, 97
13	0. 70	2. 04	1400	3. 73	1.5	2. 3	0, 9	1190	48	O. D2
14	0, 85	1. 99	1500	3.70	1. 9	2. 8	1.5	1200	43	0. 97
15	0.87	2, 03	1430	3. 72	1. 2	3. 0	9. 7	1200	44	0. 93
16	0. 87	2. 01	1498	3. 70	2. 1	4. 2	1.7	1180	42	0. 05
17	0. 92	2. 01	1430	3. 60	1. 3	3. 0	3. 9	1130	40	0. 08

【表4】

•											
18	0. 91	2, 02	1480	8. 65	2. 2	4.8	T. 2	1010	37	0. 71	
19	0. 78	2.00	1530	8.70	2. 4	7. 5	6. 0	1100	37	0. 52	!
20	0.70	1.75	1500	3. 57	2. 8	5. 8	9.8	1080	32	0.75	]
21	0. 78	2, 00	1460	3. 65	2.7	5. 2	6. 0	1020	37	0.49	
22	0. 80	1. 92	1520	3.78	2. 3	3. 5	9. 6	1350	45	0. 21	
23	1. 25	1, 94	1470	<b>a.</b> 53	1.1	3. 2	12. 0	980	35	3. 1	
24	0. 92	1, 98	1480	3. 58	2. 2	7.8	8, 5	1020	36	0. 65	
25	0.76	2.04	1500	3. 72	3. B	7.1	9, 5	1040	32	1_7	
26	0. 91	2. 01	1500	3. 67	2. 8	7. 0	6. 8	1010	39	1.8	
27	0. 75	2. 00	1480	3, 62	3. 7	8. 5	8.9	990	35	2. 1	
28	0. 81	2. 09	1520	3. 56	2. 7	6. 5	8. 0	1000	38	1. 0	
29	0. 98	1. 99	1530	3. 67	4. 0	10. 5	6. 2	1000	35	3. 5	
1	0. 95	1. 93	1470	3. 65	3. 6	7. 2	8. 7	1100	34	1, 9	1
30	0. 93	1. 98	1480	8. 64	2. 5	5. 9	5. 7	1010	37	9. 88	
31		2. 02	1500	a. 63	2. 7	6. 2	7.8	1000	34	0. 90	
32	0.88		į.	3. 87	2. 3	5. 6	6. 3	1070	35	0, 47	
33	0. 80	2.01	1470	ļ .	1.8	3, 5	8.0	1130	39	0. 95	
34	0.77	2. 01	1470	3. 66		ì	9. 6	1000	33	2. 0	
35	0. 80	1. 92	1520	3. 66	3.0	7.0	Į .	1010	36	1.3	
38	0.95	1. 93	1480	3. 63	2. 2	6. 9	6. 8		35	3. 9	1
37	0.84	1.96	1550	3, 65	4. 5	9.0	7, 8	1000		1	
38	0.75	1.82	1550	3. 60	4. 3	8, 9	8. 5	1100	36	3. 7	
39	1.34	2, 01	1580	3. 62	5. 2	9. \$	7. 9	1010	33	4. 3	ل

【0049】表1,表2中、ZrO、の量はアルミナ、焼結助剤及び不可避的不純物からなる基本組成物100重 40量部に対する添加量(重量部)で示してある。また、表1,表2及び表3,表4中、試料No.1~17の焼結体は本発明の条件を満足するものであり、試料No.18~39は本発明において規定する条件を少なくとも1つを満たしていない本発明の範囲外のものである。

【0050】平均結晶粒径は、焼結体をダイヤモンド砥石で# $140 \rightarrow #400 \rightarrow #600$ の順に研削加工した後、更にダイヤモンド砥粒で $40 \mu m \rightarrow 6 \mu m \rightarrow 3 \mu m \rightarrow 1 \mu m と 順に研磨加工して鏡面に仕上げ、これを熱エッチングし、ついで走査電子顕微鏡で視野に結晶が<math>100$ 

個以上観察できる倍率で観察して写真撮影し、その写真 から画像解析により1個の結晶の面積を測定し、等価円直径(D)に換算してD×1.5をその結晶の粒径とし、この様にして100個の結晶の結晶粒径を測定し、この値に基づいて結晶の容積を算出し、累積容積が50%の時の結晶粒径を平均結晶粒径とした。

【0051】また、焼結体の欠陥量は、測定に供する試料は結晶粒径測定と同じようにして鏡面仕上げし、この鏡面仕上げした面をそのままの状態で走査電子顕微鏡にて500倍の倍率で観察して写真撮影を行い、その写真を画像解析にて欠陥部分と欠陥でない部分とに二値化して分離し、欠陥部分が占める面積率(%)を求め、これを

**\*20** 

15 焼結体の欠陥量とした。この欠陥には、気孔だけでな

焼結体の欠陥量とした。この欠陥には、気れたけでなく、焼結体を前記研削及び研磨加工仕上げする際に発生する脱粒の後や、焼結体密度に影響を与えないレベルの欠陥も含まれる。本発明に係るアルミナ質セラミックス(試料No.1)及び本発明の範囲外のアルミナ質セラミックス(試料No.22)の鏡面仕上げした面の走査電子顕微鏡写真を画像解析にて欠陥部分と欠陥でない部分とに二値化した図を図1及び図2にそれぞれ示す。図中、黒い部分が欠陥を示す。

【0052】表3、表4に示す結果から明らかなように、本発明に係るアルミナ質セラミックス製粉砕用ボールは、摩耗率が0.1 %以下と優れた耐摩耗性を示し、また、図1及び2に示す結果から、本発明に係るアルミナ質セラミックスは欠陥量が0.5%と極めて少ないのに対し、試料No.2 2は欠陥量が9.6%と極めて大きいことがわかる。また、試料番号38及び39の結果から、成分組成が本発明の範囲内であっても欠陥量が多ければ耐摩耗性が低下し、また、その欠陥量はその製造過程での粉砕後の平均粒径及び成形体のかさ密度に左右されるととがわかる。

\* [0053]

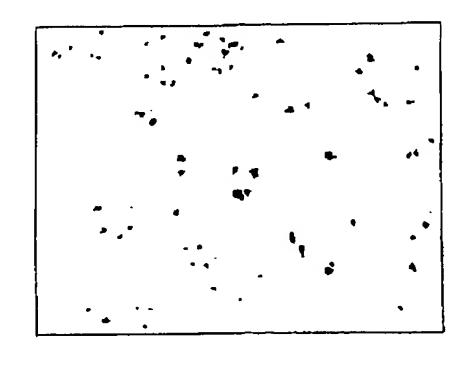
【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、a)強度、硬度、朝性及び耐衝撃性が優れているので高負荷での耐摩耗性が良好である、b)粉砕機用部材として使用した場合に耐摩耗性に優れているため、被粉砕物への摩耗粉の混入が少なく、また摩耗粉が混入する場合にも、摩耗粉が微細な ため被粉砕物の均一性を害することが少ない、c)原料として安価なアルミナを使用できるなど優れた性質を有する耐摩耗性アルミナ質セ10 ラミックスが得られる。

【0054】従って、本発明に係る耐摩耗性アルミナ質セラミックスは、粉砕・分散用メディア、粉砕機の内張材、容器、撹拌機等の粉砕機用部材だけでなく、各種産業用耐摩耗部材として最適である。

【図面の簡単な説明】

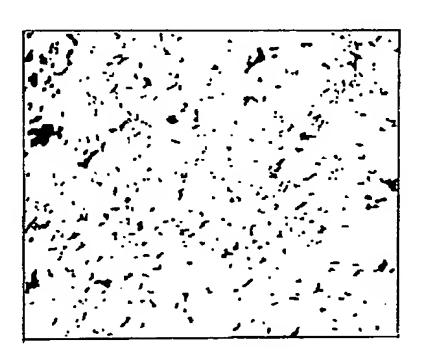
【図1】 本発明に係る耐摩耗性アルミナ質セラミックスの鏡面仕上げした面の二値化像を示す説明図

【図2】 本発明の範囲外の耐摩耗性アルミナ質セラミックスの鏡面仕上げした面の二値化像を示す説明図



【図1】

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成8年3月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、前記欠陥量は、セラミックスの耐摩

耗性に非常に大きな影響を与えるため、鏡面仕上げ面での欠陥量は5%以下が必要である。これは、欠陥量が5%を超えるとこれらの欠陥が摩耗の起点なって摩耗が促進され、耐摩耗性の低下を招く同時に耐衝撃強度の低下が起こるので好ましくないからである。この欠陥量は好ましくは3%以下、より好ましくは2%以下が好適である。